

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-190932

(43)Date of publication of application : 23.07.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 07-015578

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 06.01.1995

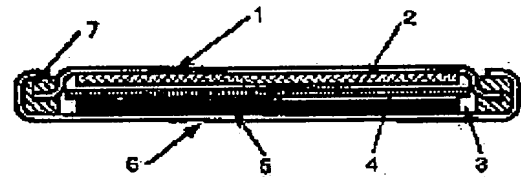
(72)Inventor : HAYASHI KATSUYA
TOBISHIMA SHINICHI
YAMAKI JUNICHI

(54) SECONDARY BATTERY HAVING NONAQUEOUS SOLVENT ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium secondary battery with excellent high voltage resistance and high negative electrode charging characteristics by using diethyl malonate as an electrolyte.

CONSTITUTION: A lithium secondary battery comprises a stainless steel negative case 1, a negative electrode 2, an electrolyte 3 using a nonaqueous solvent, a separator 4, a positive electrode 5, a stainless steel positive case 6, and a gasket 7. As the positive electrode 5, a composite oxide of a composite oxide of Li and Co, or Li and Ni with Li and a transition metal can be used. As the negative electrode, a material capable of charging/discharging a lithium ion, such as lithium metal, a lithium alloy, and others is used. As an electrolyte of the electrolyte solution, LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiBrF₄, or LiAlCl₄ alone or a mixture of these compounds is used. By using diethyl malonate as the solvent of a nonaqueous solvent electrolyte, the secondary battery with long life and high energy density is obtained. For example, the electrolyte prepared by dissolving one molar LiClO₄ in diethyl malonate is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-190932

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-15578

(22) 出願日 平成7年(1995)1月6日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 林 克也

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 島島 真一

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 山本 準一

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水溶媒電解液を有する二次電池

(57) 【要約】

【目的】 耐高電圧に優れ、かつ負極の充放電特性が優れたリチウム二次電池を提供する。

【構成】 リチウムイオンを充放電可能な負極と、リチウムイオンと可逆的な電気化学反応可能な正極、及び非水溶媒にイオン解離性のリチウム塩を溶解した電解液を有する二次電池において、上記非水溶媒にマロン酸ジエチルを用いることを特徴とする非水溶媒電解液を有する二次電池。マロン酸ジエチルに過塩素酸リチウム (LiClO₄) を1M溶解した電解液を用いることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを充放電可能な負極と、リチウムイオンと可逆的な電気化学反応可能な正極、及び非水溶媒にイオン解離性のリチウム塩を溶解した電解液を有する二次電池において、上記非水溶媒に下記の構造式(化1)で表されるマロン酸ジエチルを用いることを特徴とする非水溶媒電解液を有する二次電池。

【化1】 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に高電圧、高エネルギー密度で、充放電容量が大きい非水溶媒電解液を有する二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯用電子機器の小型軽量化が進み、その電源として高エネルギー密度電池の開発が要求されている。このような要求に答える電池として、リチウムイオンを充放電可能な負極とリチウムイオンと可逆的な電気化学反応可能な正極を有する高性能二次電池の開発が期待されている。リチウムイオンを充放電可能な負極としては、例えば、(i) リチウム金属負極、(ii) リチウムイオンを充電及び放電可能なリチウム合金負極、

(iii) リチウムイオンを充放電可能な負極活物質保持体を主体とする負極が挙げられる。上記(ii)のリチウムイオンが充放電可能なリチウム合金負極としては、例えば、LiとAlを主体とするリチウム合金、LiとCd、In、Pb、Bi等のリチウム合金、LiとMgのリチウム合金等が知られている。また、上記(iii)の、リチウムイオンを充放電可能な負極活物質保持体を主体とする負極としては、例えば、種々の炭素材料、 Nb_2O_5 、 WO_2 、 Fe_2O_3 等の金属酸化物、ポリチオフェン、ポリアセチレン等の高分子化合物等を用いることが試みられている。また、上記のリチウムイオンと可逆的な電気化学反応可能(充電及び放電可能)な正極としては、例えば、 Li_xCoO_2 ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xNiO_2 ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)、結晶あるいは非結晶の V_2O_5 、ポリアニリン、ポリピロール等を用いることが検討されている。本明細書では、これらのリチウムイオンを充放電可能な電池のことをリチウム二次電池と称する。この種の電池として、負極活物質保持体として炭素を、正極活物質として LiCoO_2 を使用した電池、負極活物質保持体として炭素を、正極活物質として V_2O_5 を使用した電池、負極活物質保持体として Nb_2O_5 を、正極活物質として V_2O_5 を使用した電池が既に市販されている。この種のリチウム二次電池には、充放電サイクル寿命が長いことが基本的に要求され、充放電性能は選択した非水電解液材料によって大きく影響される。使用する非水電解液には負極活物質保持体あるいはリチウム金属に対する化

学的安定性(耐還元性が高い)が要求される。また、この種の電池の電圧が4V付近の高電圧である場合には、電解液には高い耐酸化性能(酸化電位が高いこと)を有することも要求される。したがって、この種の電池に使用される非水電解液には、負極の充放電性能が良好なこと、耐還元性及び耐酸化性が高いことが同時に要求される。上記の非水電解液に対する要求条件に答えるために、特に、酸化電位が高い電解液の検討が行われている。例えば、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートやメチルホルメート、酢酸メチル、酢酸エチル等の直鎖構造を有するエステル系の溶媒を使用した電解液が検討されている〔ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサイエティ (Journal of Electrochemical Society)、第136巻、第7号、第1865～1869頁(1985)〕。しかし、これらの溶媒を使用した電解液は酸化電位は高いが、還元電位が低く、リチウムを吸蔵した負極やリチウム金属との反応性が大きい。また、負極の充放電特性が良好なものとして知られているもの(例えば、ジオキソランや2-メチルテトラヒドロフラン)はエーテル類であり、耐還元性は強いが酸化され易く、高電圧電池の充放電特性や保存性は悪い。更に、プロピレンカーボネート等の環状カーボネートは、酸化電位は、実用上使用可能な値を有しているが、還元電位はエーテル類より高く、十分な負極の充放電性能を得られない。このため、充放電性能が良好で、耐酸化性が高く、かつ耐還元性も高いリチウム二次電池用電解液が求められているが、この条件を満たす電解液は提案されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述の問題点にかんがみなされたものであり、耐高電圧に優れ、かつ負極の充放電特性が優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すれば、本発明は非水溶媒電解液を有する二次電池に関する発明であって、リチウムイオンを充放電可能な負極と、リチウムイオンと可逆的な電気化学反応可能な正極、及び非水溶媒にイオン解離性のリチウム塩を溶解した電解液を有する二次電池において、上記非水溶媒に下記の構造式(化1)：

【0005】

【化1】 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

【0006】で表されるマロン酸ジエチルを用いることを特徴とする。

【0007】 本発明によれば、例えば、正極としてリチウムとコバルトの複合酸化物、リチウムとニッケルの複合酸化物、リチウムとマンガンの複合酸化物、リチウムと鉄の複合酸化物、若しくは、上記複合酸化物のそれぞ

れコバルト、ニッケル、マンガン、鉄を他の遷移金属で一部置換したものを用いることができる。

【0008】負極はリチウムイオンを充放電可能なものを用いることができ、リチウムイオンを充放電可能な負極材料としては、(1)リチウム金属負極、(2)リチウムイオンを充電及び放電可能なリチウム合金負極、例えば、LiとAlを主体とするリチウム合金、LiとCd、In、Pb、Bi等のリチウム合金、(3)リチウムイオンを充放電可能な負極活物質保持体を主体とする負極、例えば、種々の炭素材料、 Nb_2O_5 、 WO_2 、 Fe_2O_3 等の金属酸化物、ポリチオフェン、ポリアセチレン等の高分子化合物等がある。

【0009】電解液の電解質としては LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCF_3SO_3 等のリチウム塩を、単独又は2種以上混合して用いることができる。非水溶媒電解液の溶媒として、マロン酸ジエチルを電解液の溶媒に用いることによって長寿命であってエネルギー密度の高い非水溶媒電解液を有する二次電池を提供することができる。

【0010】本発明の非水溶媒電解液を有する二次電池においては、例えば、次のような特徴を有する。すなわち正極活物質としてリチウムとマンガンの複合酸化物を用いた電池は安価でサイクル寿命が長いという特徴を有している。リチウムとコバルトの複合酸化物を用いた電池は、電圧が高く、エネルギー密度が大きいという特徴を有している。リチウムとニッケルの複合酸化物を用いた電池は、充放電容量が大きく、エネルギー密度が大きいという特徴を有している。リチウムと鉄の複合酸化物を用いた電池は安価で軽いという特徴を有している。また、上記複合酸化物のそれぞれコバルト、ニッケル、マンガン、鉄を他の遷移金属で一部置換したものは、置換することにより特に結晶構造が安定し充放電寿命が長くなるという特徴を有する。電解液には、耐還元性及び耐酸化性が高いマロン酸ジエチルを溶媒に用いることにより、長い充放電寿命を達成することができる。

【0011】

【実施例】以下に実施例及び比較例を用いて、本発明の効果を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0012】実施例1

マロン酸ジエチルに過塩素酸リチウム(LiClO_4)を1M溶解した電解液を用い、グラッシカーボンを作極として0.1mV/secで電圧を掃引した。この時電流値が急速に上昇する電位を酸化電位とみなすことができる。比較として1M LiClO_4 -PC/DME(PC:プロピレンカーボネート、DME:ジメトキシエタン)電解液も同様に測定した。1M LiClO_4

-PC/DMEは、4.8V付近で溶媒の酸化による電流の増加で分解しているのに対して、マロン酸ジエチルに LiClO_4 を1M溶解した電解液では、5.6Vまで、溶媒の分解による電流値の増加すなわち電解液の分解は認められない。なお、これらは電解質を LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 等にしてもほぼ同様である。

【0013】実施例2

マロン酸ジエチルに LiClO_4 を1M溶解した電解液を用い、ステンレス板状にリチウムを電気化学的に2mAh電析させた後、これを電気化学的に放電溶解させた時の充放電効率の変化を図1中のaに示す。比較として1M LiClO_4 -PC/DME電解液も用いた時の充放電効率の変化を図1中のbに示す。図1において横軸はサイクル数を、縦軸は充放電効率(%)を示す。図1の結果からbが充放電サイクルと共に充放電サイクルが急激に低下しているのに対してaが安定した特性を示していることがわかる。なお、これらは電解質を LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 等にしてもほぼ同様である。

【0014】実施例3

マロン酸ジエチルに LiClO_4 を1M溶解した電解液を用い、負極として、炭素の一種であるアセチレンブラック(層間距離は3.47-3.48オングストローム)を用いて、図2に示したコイン電池(直径23mm、厚さ2mm)を作製した(この電池を“電池c”と称する)。すなわち、図2は本発明の電池の断面図であり、符号1はステンレス製の負極ケース、2は負極、3は非水溶媒を用いた電解液、4はセパレータ、5は正極、6はステンレス製正極ケース、7はガスケットを意味する。また、本発明の効果を示すための比較として、1M LiClO_4 -PC/DME電解液を用いた以外は上記と同一のコイン電池を作製した(この電池を“電池d”と称する)。これらの電池について、0.5mA/cm²の放電及び充電電流密度で、放電電圧の下限を0V、充電電圧の上限を2.0Vとする電圧規制充放電サイクルを繰返した。この試験は、放電によりアセチレンブラックにリチウムを吸蔵し、充電によりアセチレンブラックに吸蔵されたリチウムを放出する試験であり、負極保持体(この実施例では、アセチレンブラック)にリチウムを吸蔵した負極の充放電性能に与える電解液材料の影響を知るための試験である。この試験における、アセチレンブラック重量当りの放電容量(mAh/g、縦軸)とサイクル数(横軸)の関係を図3中のc及びdに示す。比較例の“電池d”(図3中のd)は、約50サイクルで放電容量が初期容量の50%に低下した。一方、本発明の“電池c”(図3中のc)はサイクル毎の放電容量が比較例の“電池d”より大きく、かつ50サイクル以上、安定した充放電サイクルが可能であった。なお、これらは電解質を LiPF_6 、 LiBF_4 、 Li

AsF₆等にしてもほぼ同様である。

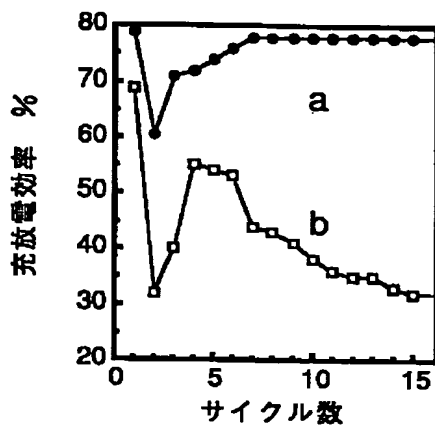
【0015】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、電解液にマロン酸ジエチルを用いることにより、充放電特性に優れた非水溶媒電解液を有する二次電池を実現できる。

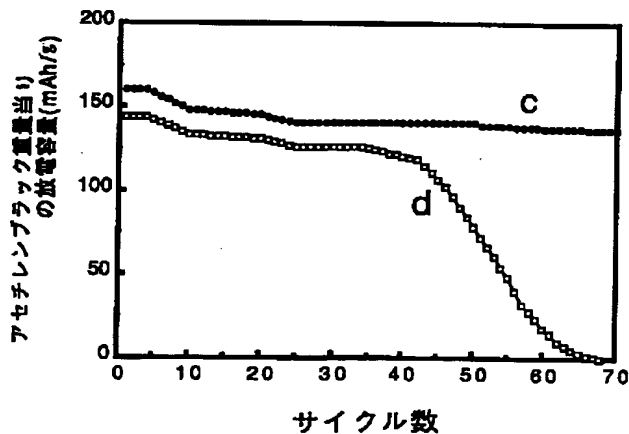
【図面の簡単な説明】

【図1】本明細書実施例2における電解液の充放電効率の変化を示した図で、aは本発明構成電解液（1M LiClO₄ - マロン酸ジエチル）、bは1M LiClO₄ - PC/DMEの場合を示す図である。

【図1】



【図3】



* 【図2】本発明の電池の断面図である。

【図3】本明細書実施例3におけるアセチレンブラック重量当りの放電容量の変化を示した図で、cは本発明構成電解液（1M LiClO₄ - マロン酸ジエチル）、dは1M LiClO₄ - PC/DMEの場合を示す図である。

【符号の説明】

1：ステンレス製の負極ケース、2：負極、3：非水溶媒を用いた電解液、4：セパレータ、5：正極、6：ステンレス製正極ケース、7：ガスケット

【図2】

